

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 2000-203818

(43)Date of publication of application : 25.07.2000

(51)Int.CI.

C01B 31/02
H01M 4/02
H01M 4/58
H01M 10/40

(21)Application number : 11-005937

(71)Applicant : HITACHI CHEM CO LTD

(22)Date of filing : 13.01.1999

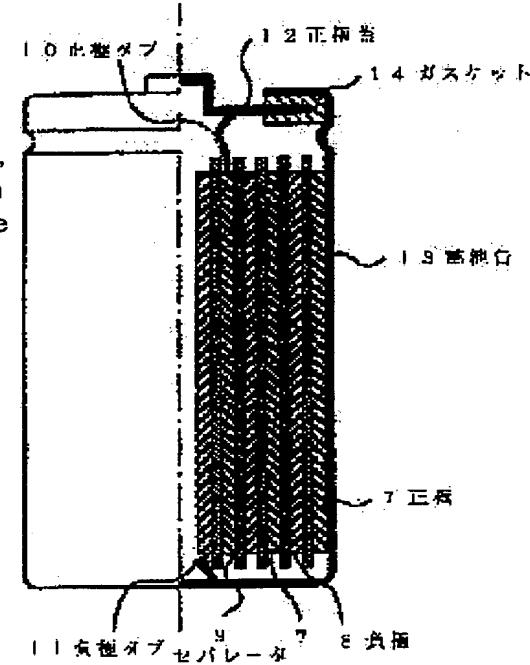
(72)Inventor : TAKEI KOICHI
ISHII YOSHITO
KAMI TAKESHI

(54) COMPOSITE CARBON PARTICLE, ITS PRODUCTION, NEGATIVE POLE MATERIAL, NEGATIVE POLE FOR LITHIUM SECONDARY BATTERY OR CELL AND LITHIUM SECONDARY BATTERY OR CELL

(57)Abstract:

PROBLEM TO BE SOLVED: To produce a composite carbon particle which is a high graphitic carbon, maintaining characteristics such as a high charge discharge capacity and low reactivity with an electrolyte, scarce production of dendritic metallic lithium and a high and flat discharge voltage and suitable as a negative pole material for a lithium secondary battery or cell excellent in cycle characteristics and having a small irreversible capacity, to provide a method for producing the composite carbon particle, to obtain the negative pole material and to provide both the negative pole for the lithium secondary battery or cell and the lithium secondary battery or cell.

SOLUTION: This composite carbon particle contains a graphite part, an amorphous carbon part and silicon. The method for producing the composite carbon particle comprises mixing a graphitic particle with an organosilicon compound and a carbon precursor, heating the resultant mixture and decomposing and carbonizing the organosilicon compound and carbon precursor. The negative pole material contains the above composite carbon particle or the composite carbon particle obtained by the above method for production. The negative pole for the lithium secondary battery or cell uses the negative pole material. The lithium secondary battery or cell has the negative pole for the lithium secondary battery or cell.



LEGAL STATUS

[Date of request for examination] 23.10.2000

[Date of sending the examiner's decision of rejection] 18.03.2004

[Kind of final disposal of application other than

the examiner's decision of rejection or
application converted registration]
[Date of final disposal for application]
[Patent number]
[Date of registration]
[Number of appeal against examiner's decision
of rejection]
[Date of requesting appeal against examiner's
decision of rejection]
[Date of extinction of right]

Copyright (C); 1998,2003 Japan Patent Office

(19)日本国特許庁 (JP)

(12) 公開特許公報 (A)

(11)特許出願公開番号
特開2000-203818
(P2000-203818A)

(43)公開日 平成12年7月25日 (2000.7.25)

(51)Int.Cl. ⁷	識別記号	F I	テーマコード(参考)
C 01 B 31/02	1 0 1	C 01 B 31/02	1 0 1 B 4 G 0 4 6
H 01 M 4/02		H 01 M 4/02	D 5 H 0 0 3
4/58		4/58	5 H 0 1 4
10/40		10/40	Z 5 H 0 2 9

審査請求 未請求 請求項の数10 O.L (全 9 頁)

(21)出願番号 特願平11-5937

(22)出願日 平成11年1月13日 (1999.1.13)

(71)出願人 000004455

日立化成工業株式会社

東京都新宿区西新宿2丁目1番1号

(72)発明者 武井 康一

茨城県日立市鮎川町三丁目3番1号 日立
化成工業株式会社山崎工場内

(72)発明者 石井 義人

茨城県日立市鮎川町三丁目3番1号 日立
化成工業株式会社山崎工場内

(74)代理人 100071559

弁理士 若林 邦彦

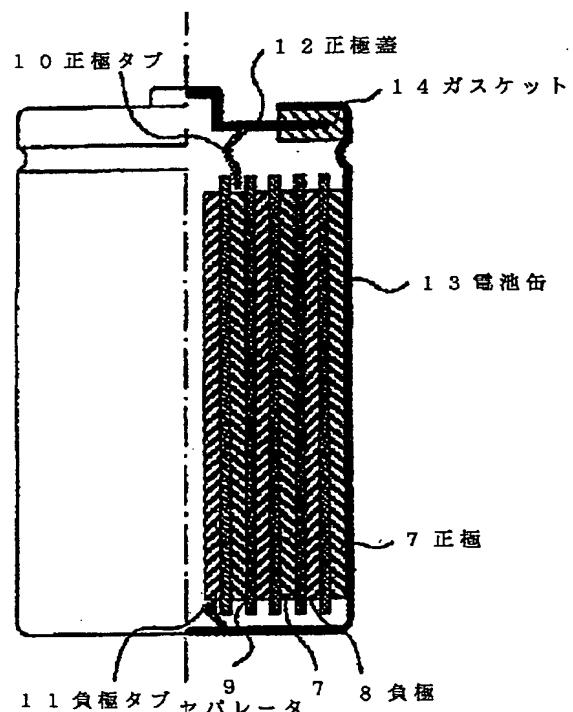
最終頁に統く

(54)【発明の名称】 複合炭素粒子、その製造法、負極材料、リチウム二次電池用負極及びリチウム二次電池

(57)【要約】

【課題】 高黒鉛質炭素の、高い充放電容量、電解液との反応性が低い、樹枝状金属リチウムが生成しづらい、放電電圧が高く且つ平坦であるという特徴を維持し、サイクル特性に優れ、不可逆容量の小さいリチウム二次電池用負極材料として好適な複合炭素粒子及びその製造法、負極材料、リチウム二次電池用負極並びにリチウム二次電池を提供する。

【解決手段】 黒鉛部分、非晶質炭素部分及び珪素を含有してなる複合炭素粒子、黒鉛質粒子を有機珪素化合物及び炭素前駆体と共に混合し、加熱して有機珪素化合物及び炭素前駆体を、分解、炭素化することを特徴とする複合炭素粒子の製造法、前記複合炭素粒子又は前記の製造法により得られる複合炭素粒子を含有してなる負極材料、この負極材料を用いてなるリチウム二次電池用負極並びにこのリチウム二次電池用負極を有してなるリチウム二次電池。



【特許請求の範囲】

【請求項 1】 黒鉛部分、非晶質炭素部分及び珪素を含有してなる複合炭素粒子。

【請求項 2】 硅素を内包する非晶質炭素で被覆された黒鉛粒子が複数凝集した構造を有する請求項1記載の複合炭素粒子。

【請求項 3】 蛍光X線分析で測定される珪素含有量が1～20重量%であり、比表面積が10m²/g以下、広角X線回折で測定される黒鉛部分及び非晶質炭素部分に由来する(002)面の面間隔がそれぞれ、0.336nm未満、0.340nm以上である請求項1又は2記載の複合炭素粒子。

【請求項 4】 黒鉛質粒子を有機珪素化合物及び炭素前駆体と共に混合し、加熱して有機珪素化合物及び炭素前駆体を、分解、炭素化することを特徴とする複合炭素粒子の製造法。

【請求項 5】 黒鉛質粒子が、扁平状粒子が複数互いに非平行に集合または結合してなる黒鉛質粒子であり、0.1～100μmの範囲に0.4～2.0cc/gの細孔を有するものである請求項4記載の複合炭素粒子の製造法。

【請求項 6】 有機珪素化合物が、シリコンアルコキシド又はその部分縮合物である請求項4又は5記載の複合炭素粒子の製造法。

【請求項 7】 有機珪素化合物及び炭素前駆体の分解、炭素化温度を、900～1400℃とする請求項4、5又は6記載の複合炭素粒子の製造法。

【請求項 8】 請求項1、2若しくは3に記載の複合炭素粒子又は請求項4、5、6若しくは7に記載の製造法により得られる複合炭素粒子を含有してなる負極材料。

【請求項 9】 請求項8記載の負極材料を用いてなるリチウム二次電池用負極。

【請求項 10】 請求項9記載のリチウム二次電池用負極を有してなるリチウム二次電池。

【発明の詳細な説明】**【0001】**

【発明の属する技術分野】 本発明は、リチウム二次電池、その負極、負極材料及び前記負極材料に好適な複合炭素粒子並びにその製造法に関するものである。

【0002】

【従来の技術】 近年、ポータブル機器、電気自動車、電力貯蔵用として小型、軽量で高エネルギー密度を有する二次電池に対する要望が高まっている。このような要望に対し、非水系电解液二次電池、特にリチウムイオン二次電池はとりわけ高電圧、高エネルギー密度を有する電池として注目を集めている。

【0003】 リチウムイオン二次電池の負極材料として

は、金属リチウム、非晶質炭素粒子、高黒鉛化炭素粒子が使用されている。金属リチウムは高い充放電容量を実現可能であるが、その高い反応性のため充放電サイクルの経過と共に电解液中の溶媒と反応し容量が低下する、また樹枝状の金属リチウムが生成し易く、正・負極間に設けられるセパレータを貫通し短絡を引き起こし易いという問題点を有している。

【0004】 非晶質炭素質材料は、电解液との反応性が低い、樹枝状金属リチウムが生成しづらいという特徴を有するが、充放電容量が一般に低く、また真密度が低いため体積当りの充放電容量が低いという難点を有している。高黒鉛化炭素粒子は、非晶質炭素粒子と比較して高い充放電容量を有し、金属リチウムと比較して电解液との反応性が低く、樹枝状金属リチウムが生成しづらい、放電電圧が高く且つ平坦であるという特徴を有することから、近年、負極用材料として盛んに検討が為されるようになってきている。

【0005】 しかしながら、高黒鉛化炭素の放電容量はリチウムと形成する層間化合物(LiC₆)によって制限される(372mAh/g)という課題を有している。この理論容量を越える容量を有する高黒鉛化炭素材料の開発が検討されているが、作業性、サイクル特性を両立したもののは未だ見出されていない。

【0006】 上記の負極材料以外としては、錫含有酸化物、珪素酸化物、珪素、アルミニウム、タンクステン等の酸炭化物等が提案されており、高い放電容量が選られることが報告されているが、サイクル特性や不可逆容量などに課題があり、まだ実用化されているものはない。

【0007】

【発明が解決しようとする課題】 本発明は、高黒鉛質炭素の、高い充放電容量、电解液との反応性が低い、樹枝状金属リチウムが生成しづらい、放電電圧が高く且つ平坦であるという特徴を維持し、サイクル特性に優れ、不可逆容量の小さいリチウム二次電池用負極材料として好適な複合炭素粒子を提供するものである。

【0008】 また本発明は、高黒鉛質炭素の、高い充放電容量、电解液との反応性が低い、樹枝状金属リチウムが生成しづらい、放電電圧が高く且つ平坦であるという特徴を維持し、サイクル特性に優れ、不可逆容量の小さいリチウム二次電池用負極材料として好適な複合炭素粒子の製造法を提供するものである。

【0009】 また本発明は、高黒鉛質炭素の、高い充放電容量、电解液との反応性が低い、樹枝状金属リチウムが生成しづらい、放電電圧が高く且つ平坦であるという特徴を維持し、サイクル特性に優れた、不可逆容量の小さいリチウム二次電池用に好適な負極材料を提供するものである。

【0010】 また本発明は、高い充放電容量、电解液との反応性が低い、樹枝状金属リチウムが生成しづらい、放電電圧が高く且つ平坦であるという特徴を有し、サイ

クル特性に優れた、不可逆容量の小さいリチウム二次電池用負極を提供するものである。また本発明は、高い放電容量を有し、サイクル特性に優れ、不可逆容量の小さいリチウム二次電池を提供するものである。

【0011】

【課題を解決するための手段】本発明は、黒鉛部分、非晶質炭素部分及び珪素を含有してなる複合炭素粒子に関する。また本発明は、珪素を内包する非晶質炭素で被覆された黒鉛粒子が複数凝集した構造を有する前記複合炭素粒子に関する。また本発明は、蛍光X線分析で測定される珪素含有量が1～20重量%であり、比表面積が $10\text{ m}^2/\text{g}$ 以下、広角X線回折で測定される黒鉛部分及び非晶質炭素部分に由来する(002)面の面間隔がそれぞれ、0.336nm未満、0.340nm以上である前記複合炭素粒子に関する。

【0012】また本発明は、黒鉛質粒子を有機珪素化合物及び炭素前駆体と共に混合し、加熱して有機珪素化合物及び炭素前駆体を、分解、炭素化することを特徴とする複合炭素粒子の製造法に関する。また本発明は、前記黒鉛質粒子が、扁平状粒子が複数互いに非平行に集合または結合してなる黒鉛質粒子であり、0.1～100μmの範囲に0.4～2.0cc/gの細孔を有するものである複合炭素粒子の製造法に関する。また本発明は、前記有機珪素化合物が、シリコンアルコキシド又はその部分縮合物である複合炭素粒子の製造法に関する。また本発明は、前記有機珪素化合物及び炭素前駆体の分解、炭素化温度を、900～1400℃とする複合炭素粒子の製造法に関する。

【0013】また本発明は、前記の何れかに記載の複合炭素粒子又は前記の製造法により得られる複合炭素粒子を含有してなる負極材料に関する。また本発明は、前記の負極材料を用いてなるリチウム二次電池用負極に関する。また本発明は、前記のリチウム二次電池用負極をしてなるリチウム二次電池に関する。

【0014】

【発明の実施の形態】本発明の複合炭素粒子は、黒鉛部分、非晶質炭素部分及び珪素を含有してなるものである。ここで、複合とは、黒鉛質粒子と炭素質粒子の混合物ではなく、複合粒子一個の中に黒鉛部分と非晶質炭素部分が一体化して含まれることを意味し、珪素はこの複合粒子の中に含有される。他の構成、すなわち黒鉛質粒子と炭素質粒子と珪素含有粒子の混合物の状態、黒鉛質粒子と、珪素を含有する炭素質粒子の混合物の状態などの構成では、本発明のような高い放電容量とサイクル特性は実現されない。

【0015】複合炭素粒子中に含有される黒鉛部分の割合及びその粒子数については特に制限はないが、1複合粒子中に複数の黒鉛粒子を含有することがサイクル特性を向上させるという点で好ましい。本発明の複合炭素粒子中に珪素が含有されることは、例えば、複合粒子を

蛍光X線分析することによって確認できる。珪素の存在状態については特に制限はないが、複合粒子の広角X線回折図に珪素含有化合物に該当する明確な回折線が認められない状態、即ち非晶質化合物として存在しているものが好ましい。

【0016】本発明の複合炭素粒子の広角X線回折においては、(002)面の面間隔dが0.336nm以下の回折線が認められることが好ましい。このような回折線は複合炭素粒子を構成する黒鉛部分(黒鉛質粒子)に起因するものであり、黒鉛化が進んだ黒鉛質粒子を用いることによって達成できる。この面間隔dが0.336nmを超える回折線が現れるものでは、サイクル特性が低下する傾向にある。

【0017】また、本発明の複合炭素粒子の広角X線回折においては、(002)面の面間隔dが0.340nm以上の回折線が観察されることが好ましい。このような回折線は複合粒子を構成する非晶質炭素に起因するものである。0.340nm未満の回折線が現れる炭素は高温で炭素化した場合であり、このような高温では本発明のもう一つの必須成分である珪素が炭化珪素化し、放電容量が低下する傾向が著しい。

【0018】本発明でいう非晶質炭素とは、無定形炭素とも呼ばれ、結晶の発達の程度の低い炭素をいい、低黒鉛化炭素と称される高温処理すれば高黒鉛炭素となるような易黒鉛化炭素の低温処理品(d002が大きく、Lc及びLaが小さいもの)及び高温処理しても高黒鉛化炭素とならない難黒鉛化炭素を含むものである。

【0019】本発明の複合炭素粒子は、黒鉛質粒子を有機珪素化合物及び炭素前駆体と混合し、加熱によって有機珪素化合物、炭素前駆体をそれぞれ分解、炭素化して作成することができる。こうして得られる複合炭素粒子は、珪素を内包する非晶質炭素で被覆された黒鉛質粒子が複数凝集した構造を有するものとなる。用いる黒鉛質粒子は天然黒鉛、人造黒鉛、膨張黒鉛の粉碎物等が挙げられるが、含有される不純物が2000ppm以下の高純度のものを用いることが好ましい。不純物含有量が大きい黒鉛質粒子を用いるとサイクル特性が劣化する傾向にある。

【0020】また、本発明で用いる黒鉛質粒子は、扁平状粒子が複数互いに非平行に集合或いは結合してなる黒鉛質粒子であることが好ましく、また、水銀圧入法で測定される0.001～100μmの範囲の細孔容積が0.4cc/g以上であるものがサイクル特性を向上させる効果が高く好ましい。このような粒子は、細孔内に有機珪素化合物及び炭素前駆体有機高分子化合物を取り込み、その結果として黒鉛質粒子最外表面ばかりでなくその内部にも珪素及び炭素が存在するようになり、充放電サイクル時の応力を均一化するため、サイクル特性が向上するものと考えられる。ここで、前記細孔容積が0.4cc/g未満の小さい黒鉛質粒子を用いた場合、サイクル

特性の改善効果は小さい。

【0021】なお、前記の扁平状粒子とは、長軸と短軸を有する形状の粒子のことであり、完全な球状でないものをいう。例えば鱗状、鱗片状、一部の塊状等の形状のものがこれに含まれる。複数の扁平状の粒子において、配向面が非平行とは、それぞれの粒子の形状において有する扁平した面、換言すれば最も平らに近い面を配向面として、複数の粒子がそれぞれの配向面を一定の方向にそろうことなく集合している状態をいう。扁平状の粒子は集合又は結合しているが、結合とは互いの粒子がペインダー等を介して接着されている状態をいい、集合とは互いの粒子がペインダー等で接着されてはないが、その形状等に起因して、その集合体としての形状を保っている状態をいう。機械的な強度の面から、結合しているものが好ましい。個々の扁平粒子の大きさとしては、平均粒径で $0.1 \sim 30 \mu\text{m}$ であることが好ましく、これらが集合又は結合した黒鉛粒子の平均粒径の $1/10$ 以下であることが好ましい。なお、本発明において平均粒径は、レーザー回折粒度分布計により測定することができる。

【0022】本発明の製造法で用いる有機珪素化合物としては特に制限はなく、ポリシラン、ポリシラザンなどの有機珪素ポリマー、シリコンアルコキシド、その誘導体、その部分縮重合物などを用いることができるが、製造コストの点で安価入手可能で良好な特性も与える、シリコンアルコキシド又はその部分縮重合物を用いることが好ましい。シリコンアルコキシドとしてはテトラメトキシシラン、テトラエトキシシラン、テトラプロポキシシラン、トリメトキシメチルシラン、トリエトキシメチルシラン等のアルコキシ基が $1 \sim 4$ 個珪素に結合し、残りが炭化水素基であるものが好ましいものとして用いることができる。その部分縮重合物とは一般に酸触媒存在下で上記のシリコンアルコキシドを部分加水分解、縮重合させて作製されるものであり、例えばテトラメトキシシラン、テトラエトキシシランの部分縮重合物が使用できる。

【0023】本発明の製造法で用いる炭素前駆体としては、各種有機高分子化合物が挙げられ、例えば、石油系ピッチ、石炭系ピッチ、合成ピッチ、タール類、ポリ塩化ビニル、ポリ塩化ビニリデン、フェノール樹脂、ポリアクリロニトリル、ポリ(α -ハロゲン化アクリロニトリル)などのアクリル樹脂、ポリアミドイミド樹脂、ポリアミド樹脂、ポリイミド樹脂などを用いることができる。

【0024】黒鉛質粒子と有機珪素化合物及び炭素前駆体との混合方法については特に制限しないが、特性の優れる複合炭素粒子を作製するためには、黒鉛質粒子の表面(細孔を有する黒鉛質粒子にあっては細孔の内部迄)にこれらの化合物を均一に塗布、浸透させることが好ましい。これを実現する方法としては、例えば有機珪素化

合物及び炭素前駆体有機高分子化合物を溶媒を用いて溶液とし、この溶液に黒鉛質粒子を分散、混合し、次いで溶媒を除去することによって黒鉛質粒子と有機珪素化合物及び炭素前駆体の均一な混合物を得ることができる。

【0025】用いる溶媒は有機珪素化合物及び炭素前駆体を共に溶解できるものであれば特に制限なく使用できる。例えば炭素前駆体としてピッチ、タール類を用いる場合にはキノリン、ピリジン、トルエン、ベンゼン、テトラヒドロフラン、クレオソート油等が使用でき、ポリ塩化ビニルを用いる場合にはテトラヒドロフラン、シクロヘキサン、ニトロベンゼン等が使用できる。

【0026】黒鉛質粒子、有機珪素化合物及び炭素前駆体の混合割合としては、黒鉛質粒子 $40 \sim 90$ 重量%、有機珪素化合物 $5 \sim 30$ 重量%、炭素前駆体 $5 \sim 30$ 重量%とすることが好ましい。

【0027】得られた黒鉛質粒子と有機珪素化合物及び炭素前駆体の混合物は、次の加熱工程に先立って粉碎することが好ましい。この粉碎には公知の機械的粉碎装置が使用できる。また、さらに風力式、機械式等の分級機を用いて分級処理を行ってもよい。

【0028】得られた黒鉛質粒子と有機珪素化合物及び炭素前駆体の混合物を次いで加熱し、有機珪素化合物、炭素前駆体をそれぞれ分解、炭素化する。ここで炭素化の温度は $900 \sim 1400^\circ\text{C}$ とすることが好ましい。炭素化温度が 900°C 未満では不可逆容量が大きくなる傾向にあり、一方、炭素化温度が 1400°C を超えると、有機珪素化合物分解生成物と炭素及び/或いは黒鉛質粒子との反応が激しく起こり、広角X線回折図には炭化珪素の回折線が認められるようになり、負極材料として用いた場合、放電容量が著しく低下する傾向にある。炭素化の際の雰囲気としては、窒素雰囲気、不活性雰囲気、真空雰囲気等が使用できる。得られた複合物は公知の機械的粉碎装置を用いて解碎、更に分級することができる。

【0029】得られる複合炭素粒子の体積平均粒子径は $1 \sim 60 \mu\text{m}$ の範囲とすることが好ましい。平均粒子径が $60 \mu\text{m}$ を超えると電極表面に凸凹が発生し易くなり、一方平均粒子径が $1 \mu\text{m}$ を下回る場合、不可逆容量が大きくなる傾向にある。

【0030】また得られる複合炭素粒子中の珪素含有量は、蛍光X線分析において $1 \sim 20$ 重量%とすることが好ましい。ここで、 1 重量%未満では、添加効果が少なく、 20 重量%を超えると不可逆容量が大きくなる傾向がある。

【0031】また、得られる複合炭素粒子の比表面積は、 $10 \text{ m}^2/\text{g}$ 以下とすることが好ましく、 $5 \text{ m}^2/\text{g}$ 以下とすることがより好ましい。下限は特に制限されないが、 $1 \text{ m}^2/\text{g}$ 以上であることが好ましい。ここで比表面積は液体窒素沸点温度で窒素ガスを用いて BET 法に従って測定された値である。比表面積が $10 \text{ m}^2/\text{g}$ を超える複合炭

素粒子では、不可逆容量が大きくなる傾向にあり、また、電極作製時の作業性が劣る傾向にある。

【0032】このようにして得られる複合炭素粒子は、リチウム二次電池の負極材料として用いることができる。本発明の負極材料は、例えば以下のようにしてリチウム二次電池用負極成形体とすることができます。

【0033】例えば、有機高分子結着剤と混練してペースト状にし、シート状等の形状に成形できる。有機高分子結着剤としては、ポリエチレン、ポリプロピレン、ポリエチレンテレフタレート、芳香族ポリアミド、芳香族ポリイミド、セルロース、ポリ弗化ビニリデン、ポリテトラフルオロエチレン、テトラフルオロエチレンを含む共重合フッ素ポリマーなどの高分子材料、スチレン・ブタジエンゴム、イソプレンゴム、ブタジエンゴム、エチレン・プロピレンゴム等のゴム状高分子材料、エチレン・酢酸ビニル共重合体、プロピレン・ α -オレフィン共重合体等の軟質高分子材料、ポリエチレンオキサイド、ポリプロピレンオキサイド、ポリエピクロロヒドリン、ポリファゼン、ポリ弗化ビニリデン、ポリアクリロニトリル等の有機高分子材料にリチウム塩又はリチウムを主体とするアルカリ金属塩を複合化した系等のイオン導電性高分子材料を用いることができる。

【0034】これらの有機高分子結着剤の他に、粘度調整剤としてカルボキシメチルセルロース、ポリアクリル酸ソーダ、その他のアクリル系ポリマー等を添加しても良い。これらの有機高分子結着剤と本発明の負極材料との混合割合は、負極材料100重量部に対して有機高分子結着剤が0.1～30重量部が好ましく、0.5～20重量部がより好ましく、1～15重量部がさらに好ましい。

【0035】本発明の負極材料を上記の有機高分子結着剤と混合し、そのままロール成形、圧縮成形などの方法で電極の形状に成形して、負極成形体を作製することができる。また、本発明の負極材料の粉末と上記の有機高分子結着剤の混合物を溶媒中に分散させ、スラリーとし、これを金属製の集電体等に塗布しても良い。集電体金属としては、圧延銅箔、電解銅箔、パンチング銅箔、ニッケル箔等が用いられる。電極成形体の形状は、シート状、ペレット状等、任意に設定できる。

【0036】前記溶剤としては、特に制限はなく、N-メチル-2-ピロリドン、ジメチルホルムアミド、イソプロパノール等があげられ、その量に特に制限はない。以上のようにして得られた負極を用いて電池を組み立てるが、これに先立って又は組み立ての際に活物質であるリチウム金属を負極成形体に担持させることができる。これにより初回充電時の不可逆容量が大幅に低減できる。この担持方法としては化学的方法、物理的方法、電気化学的方法があり、例えばリチウムイオン含有電解液に負極成形体を浸漬し、対極に金属リチウムを用いて電気含浸する方法、負極成形体作製時に金属リチウム粉末

を混合する方法、金属リチウムと負極極成形体を電気的に接触させる方法等がある。

【0037】以上のようにして作製されたリチウム二次電池用負極は、セパレータを介して正極と対向して配置され、リチウム二次電池を構成する。正極材料としては、特に限定しないが、例えばバナジウム酸化物、バナジウム硫化物、モリブデン酸化物、モリブデン硫化物、マンガン酸化物、マンガン硫化物、クロム酸化物、チタン酸化物、チタン硫化物、これらの複合酸化物、複合硫化物等の金属カルコゲン化合物、リチウムコバルト酸化物(LiCoO₂)、リチウムニッケル酸化物(LiNiO₂)、リチウムマンガン酸化物(LiMn₂O₄、LiMnO₃)、リチウムニッケルコバルト酸化物(LixNiyCo_(1-y)O₂)等の複合酸化物、これらに他の金属元素(Al、Fe、Mn、Mg、Co等)を添加した複合酸化物等を用いることができる。また、ポリアニリン、ポリピロール等の導電性ポリマーを用いることもできる。

【0038】電解液としては、非水系溶媒に電解質となるリチウム塩を溶解したものを用いる。電解質としては、LiClO₄、LiPF₆、LiAsF₆、LiBF₄、LiSO₃CF₃、LiN(SO₂CF₃)₂等のリチウム金属塩、テトラアルキルアンモニウム塩等を用いることができる。リチウム塩の濃度は0.2～2モル/リットルが好ましく、より好ましくは0.3～1.9モル/リットルである。

【0039】非水系溶媒としては、プロピレンカーボネート、エチレンカーボネート、ブチレンカーボネート、ビニレンカーボネート、ユーブチロラクトン等の環状エステル類、ジエチルカーボネート等の鎖状エステル類、メチルエチルケトン等のケトン類、1,2-ジメトキシエタン、ジオキソラン、テトラヒドロフラン、1,2-ジメチルテトラヒドロフラン、クラウンエーテル等のエーテル類を用いることができる。また、上記塩類をポリエチレンオキサイド、ポリホスファゼン、ポリアジリジン、ポリアクリロニトリル、ポリエチレンスルフィド等やこれらの誘導体、混合物、複合体等に混合された固体電解質を用いることができる。この場合、固体電解質はセパレータも兼ねることができ、セパレータは不要となる。負極と正極を分離し、電解液を保持するセパレータとしては、ポリエチレン、ポリプロピレン、ポリプロピレン/ポリプロピレン複合系、ポリプロピレン/フッ素樹脂複合系等の微多孔質膜、不織布等を使用することができる。

【0040】
【実施例】以下、実施例を用いて本発明を説明する。
実施例1
不溶分を濾過除去したコールタールピッチのテトラヒドロフラン溶液(コールタールピッチ：30重量部、テトラヒドロフラン：300重量部)に30重量部のテトラ

メトキシシラン部分縮重合物（商品名 M-シリケート、多摩化学工業(株)製）を溶解した。この溶液に黒鉛質粒子100重量部を添加、混合し、沸点にて1時間還流しながら攪拌・混合した。用いた黒鉛質粒子は、不純物含有量200ppm、水銀圧入法で測定される0.01～100μmの範囲の細孔容積が0.78cc/g、d002及びLcがそれぞれ0.3362nm、100nm以上の、扁平状粒子が複数互いに非平行に結合してなるものを用いた。

【0041】次いで、ロータリーエバボレータを用いてテトラヒドロフランを除去し、100℃で3時間真空乾燥した。得られた黒鉛質粒子、コールタールピッチ、テトラメトキシシランの部分縮重合物からなる複合体をカッターミルで解碎し、200mesh以下とした。得られた複合体粉末を空気中、3℃/分の速度で250℃まで昇温し、1時間保持した。次いで、窒素気流中、20℃/時間の速度で1000℃まで昇温し、1時間保持してコールタールピッチ、テトラメトキシシラン部分縮合物を炭素化、分解して、珪素を含有する黒鉛質粒子、非晶質炭素からなる複合体を得た。これをカッターミルで解碎し、200mesh以下とした。
20

【0042】得られた複合炭素粒子について、蛍光X線分析により珪素含有量を測定したところ、5.7重量%であった。またその平均粒子径は、26μmであった。複合炭素粒子の広角X線回折図には、炭化珪素等の結晶性珪素含有化合物の回折線は認められなかった。一方、何れの場合も、黒鉛質粒子に起因する炭素(002)面の鋭く強い強度を有する回折線、及びコールタールピッチ由来の非晶質炭素に起因する炭素(002)面のブロードで低強度の回折線が認められた。これらの回折線に付いて測定した面間隔d002はそれぞれ0.3356nm、0.3471nmであった。複合体窒素を用いたBET法で測定された比表面積は1.5m²/gであった。

【0043】実施例2

テトラメトキシシラン部分縮重合物添加量を45重量部とした以外は実施例1と同様にして複合炭素粒子を作製した。得られた複合体粉末の珪素含有量は9.8重量%であった。またその平均粒子径は、27μmであった。複合炭素粒子の広角X線回折図には、炭化珪素等の結晶性珪素含有化合物の回折線は認められなかった。一方、黒鉛質粒子に起因する炭素(002)面の鋭く強い強度を有する回折線、及びコールタールピッチ由来の非晶質炭素に起因する炭素(002)面のブロードで低強度の回折線が認められた。これらの回折線に付いて測定した面間隔d002はそれぞれ0.3355nm、0.3472nmであった。複合体窒素を用いたBET法で測定された比表面積は1.8m²/gであった。

【0044】実施例3

テトラメトキシシラン部分縮重合物添加量を63重量部とした以外は実施例1と同様にして複合体粉末を作製した。得られた複合体粉末の珪素含有量は15.3重量%であった。またその平均粒子径は、28μmであった。複合炭素粒子の広角X線回折図には、炭化珪素等の結晶性珪素含有化合物の回折線は認められなかった。一方、黒鉛質粒子に起因する炭素(002)面の鋭く強い強度を有する回折線、及びコールタールピッチ由来の炭素に起因する炭素(002)面のブロードで低強度の回折線が認められた。これらの回折線に付いて測定した面間隔d002はそれぞれ0.3362nm、0.3453nmであった。複合体窒素を用いたBET法で測定された比表面積は2.5m²/gであった。

【0045】比較例1

テトラメトキシシラン部分縮重合物を添加しない外は実施例1と同様にして複合体粉末を作製した。黒鉛質粒子に起因する炭素(002)面の鋭く強い強度を有する回折線、及びコールタールピッチ由来の非晶質炭素に起因する炭素(002)面のブロードで低強度の回折線に付いて測定した面間隔d002はそれぞれ0.3355nm、0.3468nmであった。複合体窒素を用いたBET法で測定された比表面積は1.1m²/gであった。

【0046】実施例4～6

実施例1と同様にして作製した黒鉛質粒子、コールタールピッチ、テトラメトキシシランの部分縮重合物からなる複合体粉末を空気中、3℃/分の速度で250℃まで昇温し、1時間保持した。次いで、窒素気流中、20℃/時間の速度で900℃、1000℃、1400℃までの所定温度まで昇温し、1時間保持してコールタールピッチ、テトラメトキシシラン部分縮合物を炭素化、分解して、珪素を含有する黒鉛質粒子、非晶質炭素からなる複合体を得た。これをカッターミルで解碎し、200mesh以下とした。得られた粒子の平均粒子径は、27μm(900℃)、27μm(1000℃)、23μm(1400℃)であった。

【0047】得られた複合体粉末について、蛍光X線分析により珪素含有量を測定した。その結果を表1に示す。これらの複合体粉末の広角X線回折図には、炭化珪素等の結晶性珪素含有化合物の回折線は認められなかった。一方、何れの場合も、黒鉛質粒子に起因する炭素(002)面の鋭く強い強度を有する回折線、及びコールタールピッチ由来の炭素に起因する炭素(002)面のブロードで低強度の回折線が認められた。これらの回折線に付いて測定した面間隔d002の値を表1に示す。得られた複合体粉末の比表面積を窒素を用いたBET法を用いて測定した。その結果を表1に示す。

【0048】

【表1】

表 1 物性及び充放電特性

試 料	炭素化温度 (℃)	珪藻含有量 (重量%)	d 0 0 2 (nm)		比表面積 (m²/g)	容 量 (初回) (Ah/kg)		
			黒鉛質粒子	炭素前躯体		充 電	放 電	不可逆
実施例 1	1 0 0 0	5. 7	0. 3 3 5 6	0. 3 4 7 1	1. 5	4 1 5	3 7 0	4 5
実施例 2	1 0 0 0	9. 8	0. 3 3 5 5	0. 3 4 7 2	1. 8	4 5 0	3 9 5	5 5
実施例 3	1 0 0 0	1 5. 3	0. 3 3 5 4	0. 3 4 7 4	2. 5	5 0 5	4 3 0	7 5
比較例 1	1 0 0 0	0. 0 3	0. 3 3 5 5	0. 3 4 6 8	1. 1	3 7 0	3 4 5	2 5
実施例 4	9 0 0	8. 6	0. 3 3 5 6	0. 3 4 7 5	1. 8	4 5 0	3 8 5	6 5
実施例 5	1 0 0 0	8. 5	0. 3 3 5 6	0. 3 4 7 1	1. 8	4 4 3	3 8 8	5 5
実施例 6	1 4 0 0	8. 0	0. 3 3 5 5	0. 3 4 6 5	3. 8	4 3 0	3 9 5	7 5

【0049】(充放電容量測定) 得られた複合体粉末90重量%に、N-メチル-2-ピロリドンに溶解したポリフ化ビニリデンを固形分で10重量%添加、混練スラリーを作製した。このスラリーを厚さ10μmの圧延銅箔に塗布し、更に乾燥して負極とした。作製した試料電極を3端子法による定電流充放電を行い、リチウムイオン二次電池負極としての評価を行った。

【0050】図1は実験に用いたリチウムイオン二次電池の概略図である。図1に示すようにガラスセル1に、電解液2としてLiPF₆をエチレンカーボネートとジメチルカーボメートの等体積混合溶媒に1モル/リットルの濃度になるように溶解した溶液を入れ、試料電極(負極)3、セパレータ4及び対極(正極)5を積層して配置し、さらに参照電極6を上部より吊るしてリチウムイオン二次電池を作製した。対極及び参照極には金属リチウムを使用し、セパレータにはポリエチレン微多孔質膜を使用した。0.28mA/cm²の定電流で1.5V(V vs Li/Li⁺)まで充電し、0V(V vs Li/Li⁺)まで放電する試験を行った。表1に測定された初回充放電時の充放電容量及び不可逆容量の値を示す。

【0051】(リチウムイオン二次電池の作製) 図2に円筒型リチウムイオン二次電池の一例の一部断面正面図を示す。図2においては、7は正極、8は負極、9はセパレータ、10は正極タブ、11は負極タブ、12は正極蓋、13は電池缶及び14はガスケットである。図2に示すリチウムイオン二次電池は以下のようにして作製した。

【0052】(正極の作製) 正極活物質としてLiCoO₂ 288重量部に、導電剤として平均粒子径が1μmの鱗片状天然黒鉛7重量部と、結合剤としてポリフ化ビニリデン5重量部を添加し、これにN-メチル-2-ピロリドンを加え混合し正極合剤のスラリーを調製した。次いで、この正極合剤を正極集電体としてアルミニウム箔(厚さ25μm)にドクターブレード法により両

面に塗布、乾燥、次いでローラープレスによって電極を加圧成形した。これを幅40mmで長さ285mmの大きさに切り出しで正極10を作製した。但し、正極10の両端の長さ10mmの部分は正極合剤が塗布されておらず、20アルミニウム箔が露出しており、この一方に正極タブ13を超音波接合によって圧着した。

【0053】(負極の作製) 試料膨張黒鉛粉碎物・炭素複合体と結合剤としてのポリフ化ビニリデンとを重量比90:10の比率で混合し、これを溶剤(N-メチル-2-ピロリドン)に分散させてスラリーとした後、負極集電体としての銅箔(厚さ10μm)の両面にドクターブレード法により塗付し、乾燥、次いでローラープレスによって電極を加圧成形した。これを幅40mmで長さ290mmの大きさに切り出しで負極を作製した。この負極を正極と同様に、両端の長さ10mmの部分の負極合剤が塗布されていない部分の一方に負極タブを超音波接合によって圧着した。

【0054】(電解液の調製) エチレンカーボネートとジメチルカーボネートとの等体積混合溶媒に、LiPF₆を1モル/リットル溶解し、電解液を調製した。

【0055】(電池の作製) 前記正極、ポリエチレン製多孔質フィルム(厚さ25μm、幅44mm)からなるセパレータ、及び前記負極をこの順序で積層した後、前記負極が外側に位置するよう巻き状に捲回して電極群を作製した。この電極群をステンレス製の電池缶に収納し、負極タブを缶底溶接し、正極蓋をかしめるための絞り部を設けた。この後、前記電解液を電池缶に注入し、正極タブを正極蓋に溶接し、正極蓋をかしめて円筒型リチウムイオン二次電池を作製した。充放電電流を200mAとし、各電池の充放電サイクル特性を測定した。その結果を表2に示す。

【0056】

【表2】

表 2 サイクル特性

試 料	容量維持率 (300サイクル目)
実施例1	93
実施例2	92
実施例3	90
比較例1	94
実施例4	90
実施例5	93
実施例6	94

【0057】

【発明の効果】本発明の複合炭素粒子は、高黒鉛質炭素の、高い充放電容量、電解液との反応性が低い、樹枝状金属リチウムが生成しづらい、放電電圧が高く且つ平坦であるという特徴を維持し、サイクル特性に優れ、不可逆容量の小さいリチウム二次電池用負極材料として好適なものである。

【0058】また本発明の複合炭素粒子の製造法によれば、高黒鉛質炭素の、高い充放電容量、電解液との反応性が低い、樹枝状金属リチウムが生成しづらい、放電電圧が高く且つ平坦であるという特徴を維持し、サイクル特性に優れ、不可逆容量の小さいリチウム二次電池用負極材料として好適な複合炭素粒子が得られる。

【0059】また本発明の負極材料は、高黒鉛質炭素の、高い充放電容量、電解液との反応性が低い、樹枝状金属リチウムが生成しづらい、放電電圧が高く且つ平坦であるという特徴を維持し、サイクル特性に優れた、不可逆容量の小さいリチウム二次電池用に好適なものであ

る。

【0060】また本発明のリチウム二次電池用負極は、高い充放電容量、電解液との反応性が低い、樹枝状金属リチウムが生成しづらい、放電電圧が高く且つ平坦であるという特徴を有し、サイクル特性に優れた、不可逆容量の小さいものである。また本発明のリチウム二次電池は、高い放電容量を有し、サイクル特性に優れ、不可逆容量の小さいものである。

【図面の簡単な説明】

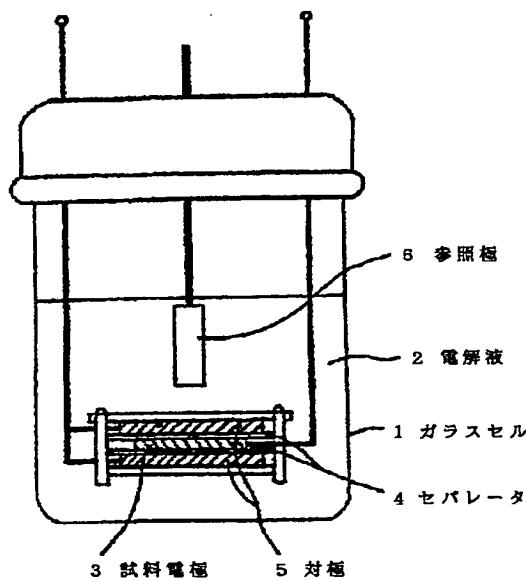
【図1】円筒型リチウム二次電池の一部断面正面図である。

【図2】黒鉛質粒子の単独での放電容量の測定に用いたリチウム二次電池の概略図である。

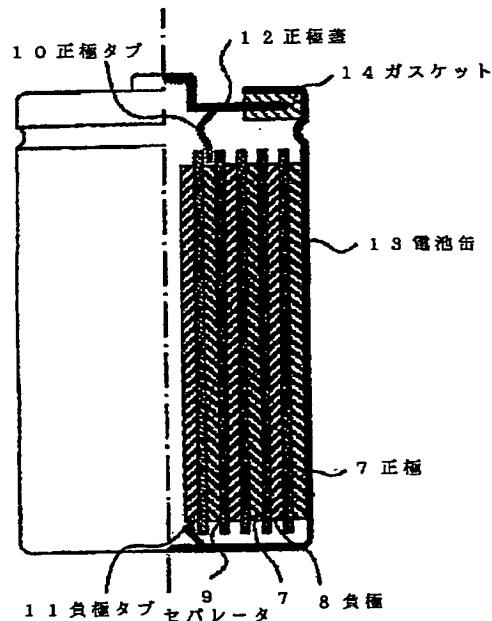
【符号の説明】

- 1 ガラスセル
- 2 電解液
- 3 試料電極
- 4 セパレータ
- 5 対極
- 6 参照極
- 7 正極
- 8 負極
- 9 セパレータ
- 10 正極タブ
- 11 負極タブ
- 12 正極蓋
- 13 電池缶
- 14 ガスケット

【図1】



【図2】



フロントページの続き

(72)発明者 荷見 猛
茨城県日立市鮎川町三丁目3番1号 日立
化成工業株式会社山崎工場内

F ターム(参考) 4G046 CA00 CB02 CB09 CC03 CC05
5H003 AA02 AA04 BA01 BA03 BB01
BB02 BC01 BC05 BD00 BD01
BD02 BD04 BD05
5H014 AA01 BB01 BB06 CC01 EE08
EE10 HH01 HH02 HH06 HH08
5H029 AJ03 AJ05 AK03 AL01 AL06
AL18 AM03 AM04 AM05 AM07
BJ02 BJ14 CJ02 CJ08 CJ28
DJ16 DJ18 HJ01 HJ06 HJ07
HJ13 HJ14

THIS PAGE BLANK (USPTO)